

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 23 b, 5/62

C 23 b, 5/22

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

48 a, 5/62

48 a, 5/22

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2122 610

⑫

Aktenzeichen: P 21 22 610.8-45

⑬

Anmeldetag: 7. Mai 1971

⑭

Offenlegungstag: 23. November 1972

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Beschichtung und Oberflächenveredlung von  
Formstücken aus Leichtmetallen und -legierungen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Dötzer, Richard, Dr.; Stöger, Klaus; 8500 Nürnberg

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2122610

BEST AVAILABLE COPY

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
Berlin und München

Erlangen, 5. Mai 1971  
Werner-von-Siemens-Str. 50

VPA 71/7538 Td/Dm

2122610

Verfahren zur Beschichtung und Oberflächenveredlung von  
Formstücken aus Leichtmetallen und -legierungen

Die Oberflächen von Formstücken bzw. Bauteilen aus Leichtmetallen und -legierungen, insbesondere aus Beryllium, Magnesium, Zink, Aluminium, Titan und deren Legierungen können aufgrund ihrer chemischen Materialeigenschaften in wässrigen oder protischen Medien nicht oder nur unzureichend veredelt bzw. beschichtet werden.

Eine Beschichtung und Oberflächenveredlung von Beryllium, Magnesium, Zink, Aluminium und Titan-Werkstoffbauteilen sind aber in erster Linie wegen der Stoff- und Oberflächeneigenschaften dieser Materialien erforderlich, da es sich bei ihnen durchwegs um relativ unedle Metalle handelt, deren Oberflächen unter der Einwirkung der Atmosphärien ziemlich rasch eine im wesentlichen oxidische Deckschicht ausbilden, die das darunterliegende Metall im allgemeinen vor weiterem korrosiven Angriff schützt.

So bildet sich bereits bei dem Versuch, diese Deckschicht durch Sandstrahlen zu entfernen, bei relativ unedlem sauerstoffaffinem Material durch die umgebende Luft sofort wieder eine Oxidschicht, die ein nachfolgendes Galvanisieren erschwert oder gar verhindert. Dies ist ein großer Nachteil, da infolge ihrer vorzüglichen mechanischen Eigenschaften und ihres geringen spezifischen Gewichtes der Einsatz dieser Werkstoffe vor allem in Luft- und Raumfahrt, Automobil- und Fahrzeugbau immer mehr an Bedeutung gewinnt.

Die Korrosionsschutzwirkung hängt dabei sehr vom Reinheitsgrad des Metalls und bei Legierungen von der Art der Legierungsbestandteile ab. Allgemein gilt, daß die Korrosionsrate

209848/0913

mit zunehmendem Reinheitsgrad des Metalls abnimmt und die Legierungsbestandteile nicht allein nach ihrem günstigen Einfluß auf das Korrosionsverhalten des Grundwerkstoffes ausgewählt werden können, sondern meist die mechanischen, verarbeitungs- oder gießtechnischen Eigenschaften des Grundmetalles verbessern sollen. Durch Zonenziehen und Schweißschmelzen extrem rein erhaltenes Eisen rostet an feuchter Luft praktisch nicht mehr; Elektronmetall, eine Legierung mit 90 % und mehr Magnesium und - je nach Verwendungszweck - Zusätzen von Al, Zn, Mn, Cu und Silizium, läßt sich sehr leicht spanabhebend bearbeiten, unterliegt jedoch rasch der atmosphärischen Korrosion. Die fertigungstechnisch besonders vorteilhaften Aluminium-Druckgußlegierungen, wie  $DGAlSi10(Cu)$ ,  $DGAlSi12$  und  $DGSi6Cu3$ , lassen sich durch Anodisieren nicht oder nur in unbefriedigender Qualität und in unansehnlich grauem Farbton beschichten.

Beryllium und Berylliumlegierungen, wegen ihrer hervorragenden Festigkeit bei sehr geringem spezifischen Gewicht (1,86) begehrte moderne Werkstoffe, entbehren eines dichten, festhaftenden und ungiftigen Oberflächenschutzfilmes, der sie vor stärkerem korrosiven Angriff schützt.

Titan- und Titan-Legierungen finden wegen ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften bei relativ kleinem spezifischen Gewicht (4,51) zunehmend stärkere Verwendung in Luft- und Raumfahrt sowie im Maschinenbau und der chemischen Industrie. Der sich rasch bildende dünne Oxidfilm (Rutil) verleiht ihm in oxidierenden Medien einen hervorragenden Korrosionsschutz. Dieser Oxidfilm läßt sich zwar durch anodische Oxidation verstärken, zeigt aber im Unterschied zum Aluminium (Eloxalschicht) eine tiefviolettblaue bis blaurote Färbung und besitzt nicht die dem Aluminium eigene Wabenstruktur, die das vorzügliche Einfärbevermögen der farblosen Eloxalschicht und das Verdichten derselben ermöglicht. Die Titanwerkstoffe erreichen auch nicht den hellen Farbton des Aluminiums und dessen gute elektrische Leitfähigkeit.

Auch Zink- und Zinklegierungen bilden an der Oberfläche unter dem Einfluß der Atmosphärenluft oxidische Schutzschichten aus, die das darunterliegende Metall vor weitergehender Korrosion schützen. Im Unterschied zum Aluminium sind jedoch für Zinkwerkstoffe bisher keine Verfahren bekannt geworden, die eine Verstärkung dieser Schutzschicht durch anodische Oxidation ermöglichen noch Oxidschichten aufzubauen vermögen, deren Struktur eine Einlagerung von Farbstoffen zuläßt.

Einer galvanischen Beschichtung und Oberflächenveredlung der vorgenannten Leichtmetallwerkstoffe in wässrigen bzw. protischen Elektrolytbädern steht die sehr rasche Ausbildung oxidischer bzw. hydroxidischer Oberflächendeckschichten an Luft oder in den wässrigen Vorbehandlungs- und Elektrolytmedien sehr störend entgegen. Die in wässrigen Medien stets vorhandenen Deckschichten verhindern oder erschweren zumindest sehr die unmittelbare galvanische Beschichtung des Grundmetalls und beeinträchtigen die Elektrokristallisation, Haftfestigkeit und Homogenität des aufwachsenden Metalls. Das Galvanisieren von Leichtmetallwerkstoffen, insbesondere von Beryllium- und Magnesium-Werkstoffen aus wässrigen Elektrolytmedien ist deshalb auch heute noch ein weithin ungelöstes Problem. Vor allem bereitet auch das galvanische Beschichten von Al- und Al-Legierungen mit anderen Metallen noch erhebliche Schwierigkeiten.

Es wurde gefunden, daß die Oberfläche von Formstücken aus Leichtmetallen und -legierungen mit einem festhaftenden homogenen und dichten Aluminiumüberzug galvanisch beschichtet werden kann, wenn die Oberfläche der Formstücke und Bauteile zunächst in einer wasserfreien inerten aprotischen Flüssigkeit vorbehandelt wird und dann in einem sauerstoff- und wasserfreien aprotischen metallorganischen Elektrolyten galvanisch aluminisiert und gegebenenfalls nachbehandelt wird.

Durch die erfindungsgemäße Vorbehandlung in sauerstoff- und wasserfreien aprotischen metallorganischen Elektrolytmedien

erhält man blanke deckschichtfreie Leichtmetalloberflächen, die nicht korrodieren und somit eine ideale unmittelbare Abscheidung des Schutzmetalles auf der Leichtmetalloberfläche ermöglichen.

Die Oberflächenvorbehandlung der Formstücke oder Bauteile kann erforderlichenfalls unter Luftausschluß in Inertgasatmosphäre erfolgen. Dadurch wird eine blanke, deckschichtfreie Oberfläche bei diesen Leichtmetallwerkstoffen gewährleistet, die sonst in wäßrigen oder protischen Medien und an der Luft reagieren und oxidisch-hydroxidische oder salzartige Deckschichten ausbilden, die eine weitere galvanische Beschichtung verhindern oder zumindest stören und die Haftfestigkeit des Schutzmetalls herabsetzen bzw. beeinträchtigen.

Die Vorbehandlung nach der Erfindung wird gemäß einer vorzugsweisen Ausführungsform durch Druckstrahlen mit Hartstoffpartikeln in Öl oder in anderen inerten Flüssigkeiten, wie z.B. Paraffinöle, hochsiedende reine und chlorierte Kohlenwasserstoffe, Siliconöle u.dgl., insbesondere mit Korundpulver in dünnflüssigen Ölen mit Strahldrucken zwischen 1 und 10 atü, vorzugsweise 3 bis 7 atü, und Partikelgrößen zwischen 50 und 200 µm erfolgen. Als Antriebsmedium kann dabei das Öl selbst umgepumpt oder mit Preßluft oder Inertgas (Stickstoff) beschleunigt werden.

Der die Hartstoffpartikel umgebende hydrophobe, luft- und feuchtigkeitshaltende Flüssigkeitsfilm verdrängt beim Aufprall auf die zu reinigende Metalloberfläche Luft und Feuchtigkeit, so daß das Hartstoffpartikel innerhalb des Flüssigkeitsfilms die oxidische Deckschicht durchbricht und die blanke Metalloberfläche freilegt, die durch den Flüssigkeitsfilm vor Luft- und Feuchtigkeit Zutritt geschützt wird.

Die Vorbehandlung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ist eine sehr schonende mechanische Bearbeitung der Werkstückoberfläche. Die Oberflächenabtragung bewegt sich im Bereich von nur einigen Zehntel bis einigen µm Schichtdicke. Dickere Oxid-

und Zunderschichten können vorher durch Sandstrahlen oder chemische Vorbehandlung entfernt werden. Bei frisch gefertigten, befetteten Werkstücken ist das jedoch nicht erforderlich; auch die bei Raumtemperatur auf trockener Oberfläche wachsenden Oxidschichten lassen sich unmittelbar durch Druckstrahlen mit Hartstoffpartikeln in Öl entfernen. Daß die befetteten Werkstücke unmittelbar der erfindungsgemäßen Oberflächenvorbehandlung zugeführt werden können, ist ein besonderer fertigungstechnischer Vorteil unseres Verfahrens.

Das praktisch auf alle Werkstoffe anwendbare erfindungsgemäße Oberflächenvorbehandlungsverfahren des Druckstrahlens in Öl weist folgende Behandlungsschritte auf:

- Behandlungsschritt-1 mechanische Fertigung des Werkstückes,  
" -2 öliges oder befettetes Werkstück wird druckgestrahlt, +)  
" -3 durch Eintauchen in PER wird der partikelhaltige Ölfilm abgelöst und  
" -4 durch PER-Dampfentfettung restlos entfettet,  
" -5 sofort in Toluol eingetaucht, eventuell unter Ultraschalleinwirkung darin gespült  
" -6 unmittelbar in das Aluminierbad einge- senkt zur Beschichtung mit Galvano- Aluminium.

Durch die Variationsmöglichkeiten von Art und Größe der Hartstoffpartikel, Viskosität des Öls und Strahldruck lassen sich für jedes Material und jede Oberflächenbeschaffenheit geeignete Arbeitsbedingungen einstellen und blanke, deckschichtfreie Metalloberflächen erhalten.

Bemerkenswert ist, daß diese Ausführungsform der Oberflächenvorbehandlung mit wenig Behandlungsschritten und unter Verzicht auf wäßrige Ätz- und Spülbäder arbeitet und somit auch keine Abwasserprobleme aufwirft.

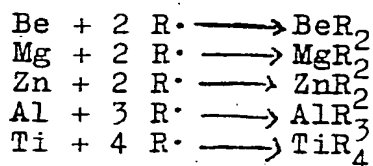
209848/0913  
+) PER = Perchloräthylen

Die Oberflächenvorbehandlung gemäß der Erfindung kann ferner durch die Flüssigkeitstropfen-Prallerosion mit inerten, nicht-wässrigen aprotischen Flüssigkeiten erfolgen. Ein solches Verfahren ist z.B. in der DAS 1 614 690 beschrieben. Diese Ausführungsform der Oberflächenvorbehandlung ist für Band- oder Plattenmaterial, für kontinuierliche Arbeitsweise, besonders geeignet und stellt die stofflich angepaßteste Verfahrensweise dar, die durch folgende Behandlungsschritte gekennzeichnet ist:

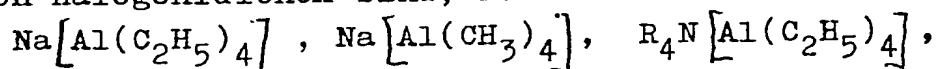
- Behandlungsschritt-1 Fertigung des Plattenmaterials, Einspeisung des Bandmaterials von der Trommel,
- " -2 öliges oder befettetes Material wird der Flüssigkeitstropfen-Prallerosion mit Benzol oder Toluol ausgesetzt, nachdem es erforderlichenfalls vorher angewärmt worden ist
- " -3 das gereinigte, blanke und noch Benzol oder Toluol befeuchtete Material läuft in die Aluminierzelle ein.

Aus Sicherheitsgründen wird die Flüssigkeitstropfen-Prallerosion unter gasförmigen Stickstoff oder mit Perhalogenkohlenstoffen vorgenommen. Die oben genannten Vorteile gelten auch hier.

Ein weiteres geeignetes Oberflächenvorbehandlungsverfahren ist die anodische Ablösung einer dünnen Oberflächenschicht des Leichtmetallwerkstückes im aprotischen aluminiumorganischen Elektrolytmedium, insbesondere in aluminiumäthyl- und aluminiummethylhaltigen Elektrolyten. Die bei Stromdurchgang anodisch entstehenden Äthyl- bzw. Methylradikale lösen die Leichtmetalle zu flüssigen Metallalkylen ( $MR_n$ ) auf:



Während man die Be- und Al-Werkstoffe auch in den halogenid-, insbesondere fluoridhaltigen Aluminier-Elektrolytmedien anodisch auflösen kann, gelingt das bei den Mg- und Zn-Werkstoffen wegen der Bildung isolierender  $\text{MgF}_2$ - bzw.  $\text{ZnF}_2$ -Deckschichten nicht. Für alle Leichtmetallwerkstoffe zur anodischen Auflösung eignen sich jedoch die Tetraalkylalanat-Komplexe, die frei von Halogenidionen sind, z.B.:



u.a., wobei das bei  $70^\circ\text{C}$  schmelzende Na-K-Mischsalz des Tetraäthylalanats besonders vorteilhaft ist. Das  $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$  schmilzt erst bei  $128^\circ\text{C}$ . Die in diesen Schmelzelektrolyten anodisch belasteten und dadurch oberflächenvorbehandelten Leichtmetallwerkstücke können elektrolytfeucht unter Inertgas in die Aluminierzellen eingesenkt und durch kathodische Belastung mit Galvano-Al beschichtet werden.

Bei Bauteilen aus Be- und Al-Werkstoffen kann die anodische Oberflächenvorbehandlung unmittelbar in der Aluminierzelle vorgenommen und durch Umpolen die blanke Metalloberfläche galvanisch aluminier werden; diese besonders vorteilhafte Ausführungsform der Oberflächenvorbehandlungsmethode im sauerstoff- und wasserfreien aprotischen Elektrolytmedium wird nachfolgend aufgezeigt:

- Behandlungsschritt-1 PER-Dampfentfettung und Entwässerung der Werkstückoberfläche,
- " -2 Wäsche in Toluol, evtl. unter Ultraschalleinwirkung
- " -3 toluolfeuchtes Werkstück in Aluminierbad einsenken und kurzzeitig (ca. 15 min) unter Elektrodenbewegung anodisch belasten, um Oberflächenfilm abzulösen,
- " -4 umpolen und galvanisch aluminieren.

Im Falle von Bauteilen aus Magnesium-, Zink- und Titanwerkstoffen wird zunächst ebenfalls nach dem Behandlungsschritt 1 und 2 verfahren. Dann wird das toluolfeuchte Werkstück im Vorbehandlungs-Schmelzelektrolytbad, z.B. aus 1:1-Gemisch

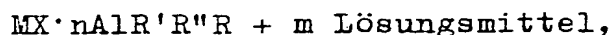


des  $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$  und  $\text{K}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ , von  $80-100^\circ\text{C}$  Badtemperatur eingesenkt und kurzzeitig anodisch belastet zur Ablösung des unreinen Oberflächenfilms. Nachfolgend wird elektrolytfeucht unter Inertgas ( $\text{N}_2$ ) unmittelbar in das Aluminierbad eingesenkt und kathodisch unter Elektrodenbewegung galvanisch aluminisiert.

Aus diesen Oberflächenvorbehandlungsverfahren können auch Verfahren angewandt werden, die auf andere Art zu blanken, deckschichtfreien Oberflächen führen und eine feuchtigkeitsfreie Einsenkung des Werkstückes in das Aluminierbad ermöglichen, beispielsweise frisch unter Öl maschinell aus Vollmaterial gefertigte Bauteile, die nach PER-Entfettung und Toluolwäsche in das Aluminierbad eingebracht werden können.

Die galvanische Aluminierung kann gemäß der Erfindung aus sauerstoff- und wasserfreien aprotischen aluminiumorganischen Elektrolytmedien, vorzugsweise aluminiumalkylhaltigen Elektrolyten erfolgen. Durch die Anwendung spezieller Strom und Elektrolysebedingungen, insbesondere von Impulsstrom mit Umpolcyclen kann die Abscheidungsform des galvanisch abgeschiedenen Aluminiums vorteilhaft beeinflusst werden. Durch die besondere Form der Elektrokristallinität wird eine matte blendfreie Oberfläche erhalten. Normalerweise liegt der Abscheidungspegel zwischen 1 und 2  $\text{Amp}/\text{dm}^2$ . Gute Abscheidungen können aber auch noch bei bis zu 6  $\text{Amp}/\text{dm}^2$  erhalten werden. Bei höherer Stromdichte ist eine intensive Bewegung der Kathode bzw. des Elektrolyten zweckmäßig, insbesondere zur Abführung der entstehenden Stromwärme.

Grundsätzlich sind alle aluminiumorganischen Elektrolyte für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet, die der folgenden allgemeinen Formel entsprechen



wobei M sein kann  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  oder ein quartäres Oniumion mit N, P, As oder Sb als Zentralatom, oder ein tertiäres Oniumion mit S, Se oder Te als Zentralatom; X vorzugsweise  $\text{F}^-$  oder  $\text{Cl}^-$ , aber auch  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  oder  $1/2 \text{SO}_4^{2-}$  sein kann;  $n > 1$ , vorzugsweise 2 bis 3 ist, und R stets ein

Organylrest, vorzugsweise ein Alkylrest, insbesondere Äthyl- oder Methylrest ist;

R' kann gleich R, jedoch auch ein Hydrid ( $H^-$ ) Rest oder ein Halogenid ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $N_3^-$ ) sein;

R'' kann gleich R' sein, jedoch gleichen oder verschiedenen Rest darstellen.

m kann 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 sein (Mol);

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol und Xylol und auch Äther, vorzugsweise höher siedende Äther wie Tetrahydrofuran, Dipropyl-, Dibutyl-äther, Dioxane usw. Elektrolyte dieser Art sind beispielsweise in den deutschen Patentschriften 1 200 817 und 1 236 208 beschrieben. Die aluminiumorganischen Elektrolyte können allein oder im Gemisch angewendet werden. Sie können zur Anhebung ihrer Leitfähigkeit mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Toluol, verdünnt werden.

Die obere Grenze der Badtemperatur während des Aluminierens ist durch die thermische Stabilität der aluminiumorganischen Elektrolyte und durch den Siedepunkt des eventuell verwendeten Lösungsmittels bedingt. Sie liegt oberhalb  $130^{\circ}C$ . Auf dem zu beschichtenden Metall erhält man unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit sowie korrosiven Medien und somit in Abwesenheit störender Zwischenschichten galvanisch einen festhaftenden Überzug aus hochreinem Aluminium, das sehr rein und deshalb silberhell, außergewöhnlich duktil und korrosionsträge ist. Die Dicke beträgt normalerweise 10 bis 30  $\mu m$ . Dieser besonderen, vorteilhaften Eigenschaften wegen wird es "Galvano-Al" genannt. Aufgrund dieses hohen Reinheitsgrades von mindestens 99,99 % Aluminium gewährleistet das Galvano-Aluminium unabhängig von der Eigenart des Grundmaterials der Formstücke und Bauteile aus Leichtmetallwerkstoffen stets einen hohen Korrosionsschutz und ein silberhelles, sehr dekoratives Aussehen, eine echte Oberflächenveredlung. Das trifft gleichermaßen für Be-, Mg-, Zn-, Ti- als auch für Al-Werkstoffe zu.

Darüber hinaus weisen die Galvanoaluminiumschichten sehr gute elektrische Oberflächenleitfähigkeit, aufgrund ihrer hohen Duktilität ( $20 \text{ kp/mm}^2 \text{ HV} = 200 \text{ Newton/mm}^2 \text{ HV}$ ) eine ausgezeichnete Ultraschallschweißbarkeit und nach Glänzen oder Polieren ein hohes Reflexionsvermögen auf. Die hohe Duktilität des Galvano-Aluminiums vermittelt Bauteilen aus hochfesten, harten Werkstoffen, insbesondere aus Beryllium, Magnesium- und Titanlegierungen, eine gleitfähige Oberfläche und eine metallische Abdichtung bei entsprechendem Anpreßdruck. Sie zeigen ferner eine vorzügliche Anodisierbarkeit (Eloxierbarkeit). Hierdurch werden die Möglichkeiten der Oberflächenveredlung der galvano-Al-beschichteten Leichtmetallwerkstoffe in ganz besonderem Maße erweitert. Zur Korrosionsschutzwirkung des silberhellen, aber relativ weichen Galvano-Aluminiums kommt dadurch die Korrosionsschutzwirkung der glasklaren, transparenten und mit über  $4000 \text{ N/mm}^2 \text{ HV}$  überraschend harten und abriebfesten Galvano-Aluminium-Eloxalschicht, die die Leichtmetalloberflächen auch vor mechanischer Beschädigung schützt. Diese durch anodische Belastung des Galvano-Aluminium-Überzuges in den an sich bekannten Eloxierbädern in nahezu beliebigen Schichtdicken erzeugbaren Schutzschichten verdanken der hohen Reinheit des Galvano-Aluminiums ihre besonderen Eigenschaften: diese sind insbesondere glasklare Transparenz, hohe Homogenität und Härte der Eloxalschicht, gutes Isolationsvermögen und Wärmeleitfähigkeit, farbklares Einfärbbarkeitsverhalten der in GS-Bädern erzeugten Eloxalschichten und sehr gutes Verdichtungsverhalten der Galvano-Aluminium-Eloxalschichten aus GS- und GX-Bädern.

Die besonderen Eigenschaften des Aluminiums, die seine breite technische Anwendung bedingen, lassen sich somit auf die Oberflächen anderer Leichtmetallwerkstoffe übertragen. Beispielsweise läßt sich die nur dem Aluminium eigene Einfärbbarkeit der im GS-Bad durch Anodisieren erzeugbaren Schichten auf die anderen Leichtmetalle und die grau oder schwarz eloxie-

renden Aluminium-Legierungen übertragen. Den Oberflächenoxidschichten der Be-, Mg-, Zn- und Ti-Werkstoffe fehlt diese Möglichkeit der Einfärbbarkeit.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß Leichtmetalle und -legierungen, insbesondere Beryllium- und Magnesium-Werkstoffe und hochlegierte Aluminiumwerkstoffe, die sich wegen ihrer hohen Festigkeit und guten mechanischen Bearbeitbarkeit oder ihrer vorteilhaften Verarbeitbarkeit in Kokillen-, Strang- oder Druckgußverfahren besonders eignen, die hervorragenden Oberflächeneigenschaften des hochreinen Aluminiums, des Galvanoaluminiums, verliehen werden können. Durch eine Beschichtung gemäß der Erfindung wird nicht nur ein dauerhafter Korrosionsschutz erreicht, sondern vielfach erst der Einsatz solcher Bauteile in der Technik ermöglicht. So konnten z.B. Magnesium und Magnesiumlegierungen bislang nicht galvanisch beschichtet werden.

Hervorzuheben ist ferner, daß die Galvanoaluminiumabscheidung völlig frei von Wasserstoff erfolgt. Diese Tatsache ist unter den hier in Betracht stehenden Leichtmetallwerkstoffen insbesondere für die Ti-Werkstoffe von Wichtigkeit, weil diese im statu nascendi angebotenen Wasserstoff in ihr Metallgitter aufnehmen und dadurch ihre mechanischen Eigenschaften nachteilig verändern. Wasserstoffsprödigkeit und dadurch induzierte Spannungskorrosion kann bei galvanisch aluminieren Werkstoffen nicht auftreten; ein außerordentlich bedeutsamer Vorteil des Galvano-Aluminiums. Die aus wäßrigen Galvanikbädern stattfindenden Metallabscheidungen sind fast immer von einer mehr oder weniger starken Wasserstoffabscheidung begleitet, die zugleich die Kathodenstromausbeute mindert. Die Galvano-Aluminium-Abscheidung erfolgt frei von  $H_2$ -Abscheidung mit Kathodenstromausbeuten nahe 100 % der Theorie.

Zur Nachbehandlung werden gemäß einer vorzugsweisen Ausgestaltung der Erfindung die aluminiumbeschichteten Musterstücke und Bauteile, die vorzugsweise aus Beryllium, Magnesium,

Zink, Aluminium, Titan und deren Legierungen bestehen, anodisiert. Bei Einhaltung der oben erwähnten speziellen Strom- und Elektrolytbedingungen für die Abscheidung des Aluminiums wird eine dichte und vollwertige Eloxierung mit den in der Technik gebräuchlichen Verfahren erreicht. Die erhaltenen GS-Eloxalschichten können nachfolgend eingefärbt und verdichtet werden.

Sofern nicht eingefärbt wird, wird mit siedendem Wasser oberhalb 95°C oder mit überhitztem Wasserdampf verdichtet.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen glasklaren Eloxalschichten zeichnen sich insbesondere durch außergewöhnliche Härte (400 kp/mm<sup>2</sup> HV 4000 Newton/mm HV) und Abriebfestigkeit aus. Sie sind farbklar einzufärben und bedruckbar. Ferner haben sie eine gute Wärmeleitfähigkeit bei hohem Isolationsvermögen und ein hohes Korrosionsschutzvermögen, und können leicht mechanisch poliert werden.

In manchen Fällen, wo ein Korrosionsschutz unabhängig von einem dekorativen Oberflächenaussehen gewünscht wird, können auch bei Galvanoaluminium durch die in der Technik üblichen chemischen Oxidationsverfahren, beispielsweise Chromatierungsverfahren gelbliche oder grünliche Schutzschichten erzeugt werden. In anderen Fällen, beispielsweise bei Titan und Titanlegierungen kann durch Eindiffundieren der galvanisch aufgetragenen Aluminiumschicht eine besonders harte Titanaluminidschicht erzeugt werden.

Das Verfahren nach der Erfindung kann zum Beschichten bzw. zur Oberflächenveredlung von verschiedenen Formteilen aus einem sauerstoffaffinen Material verwendet werden. Es wird ein Oberflächenschutz mit dekorativ vorteilhaften Aussehen erreicht, was für Bauteile in der Dentaltechnik, in der Elektronik, der Automobilindustrie sowie in der Luft- und Raumfahrt von besonderer Bedeutung ist. Aufgrund seiner hohen Duktilität kann das Galvanoaluminium auch als Gleit- und Schmierfilm verwendet werden. Darüber hinaus läßt es sich auf mechanischem Wege, <sup>beispielsweise durch Schwabbel</sup> wie

auch durch Trommelpolieren, zu einem Oberflächenglanz bringen. Die glänzenden Flächen können durch anschließendes Eloxieren vor mechanischer Beschädigung geschützt werden. Ein weiterer Vorzug der hohen Duktilität ist auch bei der Verbindungstechnik des Ultraschallschweißens gegeben. Durch Galvanoaluminium-eloxalschichten können beispielsweise Griffteile, Frontplatten, Substrate und Druckgußteile in ihrer Oberfläche veredelt werden. Ferner bildet die Galvanoaluminiumeloxalschicht auf den Oberflächen der Leichtmetallwerkstücke einen idealen Haftgrund für Lackierungen, Kunststoffbeschichtungen, Klebungen und Imprägnierungen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

##### Galvanische Aluminierung von Berylliumscheiben

2 mm dicke Be-Scheiben von 40 mm Durchmesser werden mit kleinen Schwalbenschwanzstiften über die Randkante fixiert und kontaktiert in einem Kathodenrahmen aus Titan angeordnet. Nach PER-Dampfentfetten und Trocknen kommt die Anordnung toluolfeucht in den Aluminierelektrolyten aus Trimethylbenzylammonium-hexaäthylmonochlorodialanat (0,2 molarer Al-triäthyl-Überschuß) in Toluol (1:3) und wird 15 min unter intensivem Rühren des Elektrolytmediums bei 80°C anodisch belastet. Sodann wird umgepolt und bei einer Stromdichte von 1,1 A/dm<sup>2</sup> unter weiterer Elektrolytbewegung eine ca. 15 µm dicke Galvanoaluminiumschicht in 90 min abgeschieden. Aus der Aluminierzelle genommen wird anhaftender Elektrolyt mit Toluol abgewaschen, kurz in TRINORM"Al" getaucht und in Wasser gewaschen, dann mit Aceton getrocknet. Aussehen: feinkristalliner heller Galvano-Aluminium-Überzug.

Der Berylliumwerkstoff ist haftfest mit Galvanoaluminium beschichtet. Die Galvanoaluminiumschicht kann eloxiert werden und weitere Oberflächenveredlungsmöglichkeiten wie Einfärben,

Kennzeichnen, Bedrucken, Beschriften, Kleben usw. können vorgenommen werden.

### Beispiel 2

#### Galvanische Aluminierung, Eloxierung und Einfärbung von Beryllium-Quadern

Im Ti-Kathodengestell werden vier Quader (6x6x16 mm) aus Be-Werkstoff mit Hilfe von jeweils zwei Titan-Spitzkontakten über die quadratischen Endflächen fixiert und mittels Druckstrahlen in Öl (Paraffinöl-Siliconöl-Gemisch 1:1) mit 70 µm feinem Elektrokorund bei einem Strahldruck von 6 atü oberflächenbehandelt. Anschließend wird sofort im PER-Tauchbad gewaschen, im PER-Dampfbad entfettet und in Toluol gespült. Toluolfeucht werden <sup>die</sup> eingespannten Be-Quader unter trockenem N<sub>2</sub>-Gas in die Aluminierzelle eingesenkt, die mit dem Elektrolyten  $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlFAL}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] \cdot 3,4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  beschickt ist. Bei 95-100°C Elektrolytbadtemperatur wird unter mechanischer Kathodenbewegung mit ca. 1,0 A/dm<sup>2</sup> Stromdichte galvanisch aluminert und in 3 Stunden bei einem Umpoltakt von 4:1 eine ca. 30 µm dicke Galvano-Al-Schicht auf der Oberfläche des Be-Werkstoffes haftfest und homogen abgeschieden. Durch Waschen in Toluol, Trockenblasen und kurzzeitiges Eintauchen in TRINORM"Al" wird anhaftender Elektrolyt entfernt.

Unmittelbar anschließend erfolgt unter Beibehaltung der Anordnung der Be-Teile im Ti-Gestell die Anodisierung im 18 °C warmen GS-Eloxierbad (=Gleichstrom-Schwefelsäure-Bad). In 35 min wächst eine farblose, glasklare Galvano-Al-Eloxalschicht von ca. 12 µm Dicke auf.

Vor dem Verdichten in siedendem entionisiertem Wasser (ca. 30 min) wird ein beschichteter Be-Quader in einer Farblösung von 5 g/Liter Aluminium-Echt-Rot B3LW (SANDOZ AG/Basel) 10 min bei Raumtemperatur eingefärbt. Während die nicht beschichteten Be-Quader einen bleigrauen Oberflächenfarbton aufwiesen, zeigen die nicht eingefärbten, mit Galvanoaluminium-Eloxalschicht

bedeckten Quader einen matt-silberhellen Farbton.

In gleicher Weise wie Reinberyllium lassen sich auch Formstücke aus Berylliumlegierungen, insbesondere auch hochprozentige Berylliumaluminiumlegierungen mit 48 bis 52 % Berylliumgehalt beschichten und einfärben, bedrucken oder beschriften. Geeignete Farbstoffe sind z.B. die Aluprint-Farbstoffe der Firma SANDOZ AG/Basel.

### Beispiel 3

#### Galvanische Aluminierung von Zylinderstücken aus Magnesium-Legierung

An einer Drehhalterung aus Ti-Gestänge werden zwei Zylinderstücke von 70 mm Durchmesser und 100 mm Höhe aus Magnesium-Legierung befestigt und ihre Oberflächen durch Druckstrahlen mit 80 µm Glasstrahlperlen in PER bei einem Strahldruck von 6 atü oberflächenvorbehandelt. Nach Abbrausen mit heißem PER und schließlich PER-Dampf werden die noch heißen Teile mitsamt Drehhalterung sofort in das 100°C heiße Aluminierbad eingesenkt und zwischen zwei Al-Anodenplatten (Abstand voneinander 15 cm) bei einer Kathodenbewegung von 10 cm/sec und Drehung der Teile aluminisiert. Als Stromquelle dient ein Impulsgenerator, der bei einem kathodisch/anodischen Umpoltakt von 4:1 (Gleichrichtwert des Kathodenstroms 12 A, des Anodenstroms 3 A) und 50 Hz Abscheidungsfrequenz unter ca.  $\pm 5$  V Abscheidungsspannung (Amplitudenhöhe) eine mittlere Stromdichte von etwa 1,5 A/dm<sup>2</sup> an den Aluminierobjekten anliegen läßt. In zwei Stunden Abscheidungszeit wird auf der Mantelfläche ein ca. 30 µm starker silberheller, porenfreier und festhaftender Galvano-Al-Überzug erreicht. Das in trockener N<sub>2</sub>-Gas-Atmosphäre aus dem Aluminierbad hochgefahrenene Kathodengestell samt den beschichteten Mg-Zylindern wird mit Toluol abgespritzt und so von anhaftendem Elektrolyt gereinigt.



In gleicher Weise können beliebige Magnesiumwerkstoffe, die aufgrund ihrer gießtechnischen Verformbarkeit vielfach eingesetzt werden, mit einer Aluminiumschicht versehen werden, wodurch die Anwendungsbreite dieser spezifisch leichten Werkstoffe noch vergrößert wird.

#### Beispiel 4

Galvanisches Aluminieren, Eloxieren und Einfärben von Profilstangen aus Elektronmetall, enthaltend 90 % und mehr Magnesium und Zusätze von Aluminium, Zink, Mangan, Kupfer und Silizium

Im 300x500 mm messenden Ti-Kathodengestell der 80 Liter-Aluminierzelle werden 8 Stück Elektron-Profilstangen der Abmessungen 135x26x16 mm, mit Längsrillen von ca. 1 mm Breite und 0,5 mm Tiefe, in zwei Reihen mittels Titan-Spitzkontakten über die Querschnittsflächen fixiert. Nach intensiver PER-Dampf-Entfettung und Spülen im Toluol gefüllten Ultraschallbad kommen die toluolfeuchten Teile unter  $N_2$ -Schutzgas zur Oberflächenvorbehandlung in ein 90-100°C heißes Schmelzelektrolytbad aus 50 % Na  $[Al(C_2H_5)_4]$  und 50 % K  $[Al(C_2H_5)_4]$ . Bei durch Rühren umgewälztem Elektrolyt wird das Ti-Gestell mit den Elektron-Profilstangen 15 min bei einer Stromdichte von  $1,8 A/dm^2$  anodisch belastet und ein ca. 2  $\mu m$  dünner Mg-Oberflächenfilm samt der oxidischen Deckschicht abgelöst. Als Kathode dient ein Nickelnetz. Bei günstiger apparativer Anordnung des Vorbehandlungsbades unmittelbar neben dem Aluminierbad, kann das elektrolytfeuchte Ti-Gestell unmittelbar unter  $N_2$ -Schutzgas in die Aluminierzelle eingesenkt werden. Anderenfalls spült man das Ti-Gestell mit den nunmehr metallisch blanken Elektron-Teilen mit Toluol und überführt die toluolfeuchten Teile in das Aluminierbad.

Im Na  $[(C_2H_5)_3AlFA(C_2H_5)_3]$  - 4,0  $C_6H_5CH_3$ -Elektrolytbad von 80°C werden die Teile bei einer Kathodenbewegung von 6 cm/sec

und  $1,2 \text{ A/dm}^2$  Stromdichte mittels Impulsstrom (5:1) und 25 Hz in 2,5 Stunden mit einer ca.  $25 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Galvano-Al-Schicht überzogen. Nach Abspritzen mit Toluol, Heißwasserspülen und wenigen Sekunden TRINORM"Al"-Tauchen, werden die aluminierten Elektron-Profilstangen im  $18^\circ\text{C}$ -GS-Bad 20 min eloxiert. Die ca.  $8 \text{ }\mu\text{m}$  dicke völlig transparente Eloxalschicht wird im  $60^\circ\text{C}$  heißen SANDOZ-Färbebad Al-Echt-Gold L(2 g/l) in 5 min goldfarben eingefärbt und im siedenden Wasser 30 min verdichtet.

#### Beispiel 5

Galvanische Aluminierung, Eloxierung,  
Bedrucken und Einfärben von Artikeln  
aus Zink-Druckguß

Spielzeugauto (ca.  $60 \times 28 \times 20 \text{ mm}$ ) aus Zn-Druckgußlegierung, etwa  $\text{DGZnAl}_4$  oder  $\text{DGZnAl}_4\text{Cu}_1$ , werden mit einem gegenseitigen Abstand von 20 mm längs in das Ti-Gestell mit jeweils zwei Spitzbügeln aus Titan eingespannt und durch Druckstrahlen mit Elektrokorund ( $70 \text{ }\mu\text{m}$ ) in dünnflüssigem Paraffinöl bei einem Strahldruck von 5 atü oberflächenbehandelt. Nach dem Waschen in PER und Entfetten in PER-Dampf wird in Toluol gespült und das toluolfeuchte Ti-Gestell mit den Teilen unter  $\text{N}_2$ -Gas in den Aluminierelektrolyten übergeführt. Bei einer Kathodenbewegung von  $10 \text{ cm/sec}$  werden die Zn-Druckgußteile auf ihren Außenflächen unter den im Beispiel 3 angegebenen Strombedingungen mit einer ca.  $30 \text{ }\mu\text{m}$  starken Galvano-Al-Schicht überzogen.

Die eine Stückzahlhälfte der aluminierten Zn-Druckgußteile wird durch Trommelpolieren mit Stahlkugeln von 2 mm Durchmesser in einer rotierenden Polyäthylentrommel gegläntzt und dann im GS-Bad von  $15^\circ\text{C}$  eloxiert, die andere Hälfte unmittelbar eloxiert.

Für das Eloxieren werden die Innenflächen des Spielzeugautos mit einem schwefelsäurebeständigen Abdecklack bedeckt und dann die Außenfläche mit einer  $15\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Eloxalschicht

überzogen. Sodann werden die gut ausgewaschenen Eloxaloberflächen mittels Aluprint"Schwarz"-Farbpaste (SANDOZ AG/Basel) mit Kennzeichen und Aufschriften bedruckt und hernach im SANDOZ-Färbebad Al-Blau-LLW(3,5 g/l) bei Raumtemperatur 5 min eingefärbt. Anschließend wird 30 min in siedendem Wasser von pH 5,5 verdichtet.

Auf diese Weise lassen sich sowohl glänzende als auch blendfrei-matte, abriebfeste, bedruckte und eingefärbte Galvano-Al-Eloxalschichtoberflächen erzielen.

#### Beispiel 6

##### Galvanische Aluminierung und Eloxierung von Hohlzylindern aus Al-Knetlegierung

Mit Schraubteilen aus Titan werden im Ti-Gestell der 80 Liter-Aluminierzelle 5 Säulen mit je 8 Stück Hohlzylindern (20 mm Außendurchmesser, 54 mm lang, 1,5 mm stark) aus AlZnCu 1,5 F53 übereinander fixiert und zugleich kontaktiert. Am Druckstrahlgerät werden die Teile unter Drehen der Säulen mit 120 µm-Korundpulver im 6 atü beschleunigten Paraffin-Siliconölstrahl oberflächenbehandelt. Die Teile sind frisch gefertigt, ölbenetzt angeliefert und können sofort eingespannt werden, so daß nur eine µm-dünne Oberflächenschicht abgenommen werden muß.

Nach PER-Wäsche, PER-Dampf-Entfettung und Spülen in Toluol unter Ultraschalleinwirkung (ca. 6 min insgesamt) werden die eingespannten, toluolfeuchten Teile über die Inertgasschleuse in das Aluminierbad eingebracht. Bei einer Kathodenbewegung von 13 cm/sec wird unter Anwendung eines Impulsstromes von der mittleren Stromdichte  $1,2 \text{ A/dm}^2$  und einem Umpoltakt von 4:1 bei 50 Hz 1,5 Stunden aluminisiert. Die Galvano-Al-Schichtdicke beträgt ca. 15 µm und hat ein feinkörniges silberhelles Aussehen.

Nach Waschen mit Toluol, Tauchen in TRINORM"Al" und Wasserspülen wird im GS-Bad von  $18^\circ\text{C}$  20 min ( $17,5 \text{ V}$ ,  $1,5 \text{ A/dm}^2$ )

anodisiert und eine glasklare Eloxalschicht von ca. 6  $\mu\text{m}$  erhalten. Die Teile werden 20 min im überhitzten Wasserdampf von 110°C verdichtet.

Reinstaluminium und Raffinal, die üblicherweise reinsten, technisch verfügbaren Aluminiumsorten, sind für die meisten technisch-konstruktiven Anwendungen zu weich und zu wenig mechanisch fest. Beim Versuch, sie mechanisch durch Bohren, Fräsen, Schleifen etc. zu bearbeiten, "schmieren" sie und verziehen sie sich. Außer für Drücken, Stanzen und Walzen sind sie als Werkstoff nur beschränkt einsetzbar. Bei den Aluminiumlegierungen, beispielsweise Al-Mg, Al-Cu-, Al-Si- und Al-Zn-Legierungen, die ihrer hohen Festigkeit, guten mechanischen Bearbeitbarkeit und Verformbarkeit durch Warmpressen, Schmieden und Gießen wegen im Fahrzeug-, Schiffs- und Flugzeugbau und praktisch allen anderen Bereichen der Technik außerordentlich große Bedeutung erlangt haben, sind es die Legierungspartner und Verunreinigungen insbesondere Si, Mn, Cu, Fe, Pb, die sich beim Anodisieren des Al-Werkstückes störend bemerkbar machen, beispielsweise durch reduzierte Härte oder Eigenfarbe. Es läßt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren stets das gleiche, hochreine Galvanoaluminium mit seinen wertvollen Eigenschaften auf diese Werkstoffe aufbringen. Die Anwendungstechnik des Aluminiums wird wesentlich bereichert.

#### Beispiel 7

Galvanische Aluminierung von  
Al-Druckguß-Lochplatten

Im Ti-Gestell werden 3 Lochplatten in der Größe von 110x60x3 mm aus DG Al Si12 mit Ti-Spitzkontakten über die Schmalseiten fixiert und im Druckstrahlgerät bei einem Strahlendruck von 5 atü mit einer Elektrokorund (SN120)-Öl-Suspension oberflächenbehandelt. Wäsche und Entfettung wie im Beispiel 6 angegeben. Die toluolfeuchten Teile werden dann im 100°C heißen Aluminierbad aus Triäthylphenylammoniumchlorid und 2,2 Al-triäthyl, gelöst im gleichen Volumen Toluol, bei einer

Kathodenbewegung von 15 cm/sec und beidseitig 5 cm Al-Anodenabstand mit  $1,0 \text{ A/dm}^2$  Stromdichte 3 Stunden aluminisiert.

### Beispiel 8

#### Galvanische Aluminierung und partielle Eloxierung und Einfärbung von Al-Blechen

Sechs Bleche mit den Abmessungen  $100 \times 50 \times 2 \text{ mm}$  aus Rein-aluminium, 99,5 % Al, werden im isolierten Ti-Gestell über die Kanten in zwei Reihen übereinander mit Ti-Spitzkontakten fixiert und gleichzeitig kontaktiert. Die Oberflächen werden durch Ätzen mit verdünnter Natronlauge entfettet und vorgereinigt. Nach kräftigem Spülen in Wasser wird durch Tauchen in Aceton und schließlich Toluol das Wasser verdrängt und das Ti-Gestell mit den Blechen unter  $\text{N}_2$ -Gas in den Elektrolyten  $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlFA}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] \cdot 3,0$  Toluol eingesenkt.

Zur Entfernung der oxidisch-hydroxidischen Deckschicht, die durch die Berührung des Aluminiums mit Wasser entstanden ist, werden die Bleche unter Hin- und Herbewegung des Ti-Gestells ( $15 \text{ cm/sec}$ ) und mechanischem Umwälzen des  $90^\circ$  heißen Elektrolyten 10 min mit  $3 \text{ A/dm}^2$  anodisch belastet und die Deckschicht samt einem dünnen Aluminiumfilm abgelöst.

Unmittelbar anschließend werden die nunmehr metallisch blanken Oberflächen im selben Elektrolyten durch Umpolen mit  $2 \text{ A/dm}^2$  mittlerer Stromdichte und den üblichen Impulsstrombedingungen (siehe Beispiel 6) in 55 min mit einer ca.  $20 \mu\text{m}$  dicken Galvano-Al-Schicht haftfest beschichtet. Nach Toluolwäsche, TRINORM"Al"-Tauchung und Spülen in Wasser wird mit Aceton getrocknet.

Zur partiellen Eloxierung werden die Rechteckflächen der aluminisierten Bleche mit selbstklebender säurefester Kunststoff-folie beklebt, die in Form eines Mäandermusters mit 5 mm breiten Stegen geschnitten ist. Nun wird im  $15^\circ\text{C}$  warmen GX-Bad (= Gleichstrom-Oxalsäure-Bad) 30 min anodisiert und

eine ca. 12-15  $\mu\text{m}$  dicke Eloxalschicht auf den frei gebliebenen Flächenteilen und Kanten erzeugt. Nach intensivem Spülen in Wasser wird die Klebefolie abgezogen, nachgewaschen und die GX-Eloxalschicht im SANDOZ-Färbebad Al-Schwarz-MLW (10 g/l) bei 60°C etwa 5 min eingefärbt. Schließlich werden die schwarz eingefärbten Eloxalschichten im siedenden Wasser 30 min lang verdichtet.

Da Eloxalschichten bei anodischer Belastung der Mäanderbleche im Aluminierelektrolyten nicht angegriffen werden, wohl aber ein Oberflächenfilm des Galvano-Al abgetragen werden kann, läßt sich die eingangs beschriebene Oberflächenbehandlung im Elektrolyt wiederholen und dann durch Umpolen die Galvano-Al-Mäanderfläche bis zum Niveau der GX-Eloxalfläche aufdicken bzw. verstärken, usw.

#### Beispiel 9

##### Galvanische Aluminierung von Titan-Blechband und Oberflächenveredlung durch Al-Diffusion

Titan-Blechband, etwa der Sorte CONTIMET 30 oder 35, von 160 mm Breite und 0,5 mm Dicke läuft zur Oberflächenvorbehandlung und beidseitigen Aluminierung durch eine kontinuierlich arbeitende Band-Aluminieranlage.

Die Oberflächenvorbehandlung des einlaufenden Ti-Bandes kann durch Druckstrahlen mit 100  $\mu\text{m}$  feinen Siliciumcarbid-Partikeln, suspendiert in Trichlortrifluoräthan (FRIGEN 113) oder einem höher siedenden Fluorkohlenstoff, bei einem Strahldruck von 10 atü mit beidseitig angeordneten Strahldüsen unter  $\text{N}_2$ -Gas vorgenommen werden oder durch Flüssigkeitstropfen-Prallerosion mit FRIGEN 113 (spezif. Gewicht 1,58 g/ml) oder einem spezifisch noch schweren flüssigen Perfluorkohlenstoff erfolgen. Im ersteren Falle wird das Band nach der Oberflächenvorbehandlung mit FRIGEN 113 von Partikeln freigewaschen und - in beiden Fällen - unter  $\text{N}_2$ -Gas getrocknet. Das blanke, deckschichtfreie Ti-Band läuft dann in die Aluminierzelle und den Elektrolyten ein und wird bei max. 6  $\text{A}/\text{dm}^2$  Stromdichte in 10 min Durchlaufzeit mit beidseitig ca. 10  $\mu\text{m}$  Galvano-Al

beschichtet. Um diese relativ hohe Abscheidungsrate zu ermöglichen, sind die Kathoden/Anoden-Abstände auf 10 mm reduziert worden und die Elektrolytflüssigkeit wird im Gegenstrom zwischen Blechkathode und den beiden Al-Anoden rasch umgepumpt.

Das beschichtete Blechband wird mit Toluol abgespült und getrocknet und im lose aufgespulten Zustand das Galvano-Al bei 600°C in 2 Stunden 5-10 µm tief eindiffundiert.

Die Oberflächenvorbehandlung, Aluminierung und Diffusion werden hierbei völlig frei von Wasserstoff vorgenommen.

Analog werden Titanlegierungen, die in Turbinen- und Motorenbau, in der Raketen- und Reaktortechnik wie auch im Flugzeugbau eine noch ständig zunehmende Bedeutung erlangen, oberflächenveredelt werden. Bei den technisch wichtigen Ti-Legierungen ist Aluminium der mengenmäßig stärkste Legierungspartner, beispielsweise bei

Ti Al Mo	8-1-1	7,5-8,5 % Al,
Ti Al Mo	74	6,5-7,3 % " ,
Ti Al	64	5,75-6,75 % Al,
Ti Al Sn Zr Mo	6-2-4-2	5,5-6,5 % Al,

weil Aluminium die Festigkeit des Titans steigert. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können nun die meist noch gut verformbaren unlegierten Titansorten mit Galvano-Al beschichtet werden. Durch Eindiffundieren des Al in die Werkstückoberfläche werden besonders harte Ti-Al-Legierungen erzeugt. Für den Behälterbau und bei Flugzeugbeplankungen verwendete Ti-Bleche können so mit einer härteren, thermisch beständigeren und abriebfesteren Oberfläche versehen werden. Galvano-Al- und Galvano-Al-Eloxalschichten auf Ti-Werkstückoberflächen erhöhen den Korrosionsschutz, insbesondere gegenüber Salzwasser, und ermöglichen eine technische und dekorative Oberflächenveredlung des stahlharten Leichtmetalls.

Galvanisches Aluminieren, Eloxieren und Einfärben von Kupplungszapfen aus Ti-Legierung

Im Ti-Drehgestell werden die mit einer Längsbohrung von 7 mm Durchmesser versehenen zylindrischen Kupplungszapfen aus TiAlV64 in 4 Säulen zu je 8 Stück angeordnet und durch Druckstrahlen mit Siliciumcarbid ( $100\text{ }\mu\text{m}$ ) in FRIGEN 113 mit 8 atü Strahldruck oberflächenvorbehandelt.

Nach PER-Wäsche und Toluolspülen kommen die Teile in das Aluminierbad und werden unter Hin- und Herbewegung des Ti-Gestelles und Drehen der Säulen mit einer ca.  $15\text{ }\mu\text{m}$  dicken Galvano-Al-Schicht überzogen.

Anschließend werden sie im GS-Bad ca.  $7\text{ }\mu\text{m}$  stark eloxiert (Bedingungen wie oben angegeben) und im SANDOZ-Färbebad Al-Blau-LLW (2 g/l) bei Raumtemperatur 2,5 min lang eingefärbt. Die 30 min in siedendem Wasser verdichtete Galvano-Al-Eloxalschichtoberfläche sieht homogen, hellblau und blendfrei aus.

Dies ist besonders wichtig, wenn ein einheitliches, dekoratives Oberflächenbild bei einem aus Aluminiumlegierung, Messing und Titanwerkstoff gefertigtem Kombinationsteil gefordert wird.

11 Patentansprüche



Patentansprüche

- (1) Verfahren zur Beschichtung und Oberflächenveredlung von Formstücken aus Leichtmetallen und -legierungen durch galvanisches Aluminieren, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Formstücke und Bauteile zunächst in einer wasserfreien inerten aprotischen Flüssigkeit vorbehandelt, anschließend in einem sauerstoff- und wasserfreien aprotischen metallorganischen Elektrolyten galvanisch aluminert und gegebenenfalls nachbehandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung durch Druckstrahlen mit Hartstoffpartikeln in inerten wasserfreien aprotischen Medien durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Druckstrahlen in Öl durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Druckstrahlen in reinen und halogenierten Kohlenwasserstoffen sowie in Perhalogenkohlenstoffen durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung durch Flüssigkeitstropfen-Prallerosion mit wasserfreien inerten aprotischen Flüssigkeiten erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung in einem sauerstoff- und wasserfreien aprotischen metallorganischen Elektrolyten durch anodische Belastung durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß unter Anwendung eines Impulsstromes mit Umpolcyclen im Frequenzbereich von 10 bis 200 Hz aluminert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß durch Anodisierung nachbehandelt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß durch chemische Oxidation nachbehandelt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß durch Diffusion nachbehandelt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltene Eloxalschicht eingefärbt und verdichtet wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**